

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06279012 A**

(43) Date of publication of application: **04 . 10 . 94**

(51) Int. Cl

C01B 31/18
B01J 23/74

(21) Application number: **05065274**

(22) Date of filing: **24 . 03 . 93**

(71) Applicant: **TOSOH CORP KOKUSAI
KANKYO GIJUTSU ITEN KENKYU
CENTER**

(72) Inventor: **SASAKI YOSHIFUMI
ASAOKAWA TETSUO
NISHIYAMA SHOICHI
OKADA HISANORI
NAKAMURA SOTARO**

(54) PRODUCTION OF CARBON MONOXIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce carbon monoxide without lowering the catalyst activity in high selectivity and yield even under high-temperature reaction condition by contacting carbon dioxide gas and hydrogen with an iron oxide catalyst supported on an inert carrier.

CONSTITUTION: An iron oxide catalyst supported on an inert carrier is used as a catalyst for the production of carbon monoxide by contacting carbon dioxide gas and hydrogen with the catalyst. The supported iron oxide

catalyst can be produced e.g. by adding ammonia water or sodium carbonate, etc., to an aqueous solution of aluminum nitrate, washing the formed precipitate, drying and baking the precipitate to obtain an alumina carrier, immersing the alumina carrier in an aqueous solution of iron nitrate, drying the impregnated carrier and baking in air stream. The baking temperature is preferably $\geq 300^{\circ}\text{C}$. When the baking temperature is $<300^{\circ}\text{C}$, the sufficient conversion of carbon dioxide may not be attained because the decomposition of the iron salt does not take place at the temperature.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279012

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl.⁵C 01 B 31/18
B 01 J 23/74

識別記号

A
3 0 1 M

庁内整理番号

8017-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平5-65274

(22)出願日

平成5年(1993)3月24日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71)出願人 591288355

財団法人国際環境技術移転研究センター

三重県四日市市桜町3690番地の1

(72)発明者 佐々木 好文

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72)発明者 濑川 哲夫

三重県四日市市別名6丁目7-5

(72)発明者 西山 正一

三重県四日市市羽津乙129

(74)代理人 弁理士 本多 小平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一酸化炭素の製造方法

(57)【要約】

【目的】 地球温暖化の主要原因物質である二酸化炭素を原料として、有機化学工業の原料として重要な一酸化炭素を、水素で還元して製造する新規な方法を提供する。

【構成】 不活性担体に担持させた酸化鉄を触媒とし、二酸化炭素と水素をこの触媒に接触させて一酸化炭素を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化炭素と水素を触媒に接触させ一酸化炭素を製造するにあたり、触媒が不活性担体に担持された酸化鉄触媒であることを特徴とする一酸化炭素の製造方法。

【請求項2】 不活性担体がアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、マグネシア、カルシア、ジルコニア、チタニア又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の一酸化炭素の製造方法。

【請求項3】 二酸化炭素と水素を300°C~1000°Cの範囲内の温度において触媒と接触させることを特徴とする請求項1又は2に記載の一酸化炭素の製造方法。

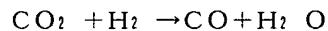
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機化学工業の原料として重要な一酸化炭素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二酸化炭素は、地球温暖化の主要原因物質として、排出の削減、有効利用が緊急の課題として求められている。一方、一酸化炭素は、メタノールから酢*



これらの触媒には、低温用触媒と高温用触媒の2種類がある。低温用触媒は、銅および亜鉛、クロム等の酸化物からなり、200°C程度の低温で(1)式の逆反応を行なう。また、高温用触媒は担体に担持されていない酸化鉄、酸化クロムからなり、400°C~500°Cで

(1)式の逆反応を行なう。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、二酸化炭素の水素による還元反応は吸熱反応であるために、低温では平衡転化率が低く、転化率を上げることが熱力学上不可能である。すなわち、低温で同量の二酸化炭素と水素を反応させた場合、二酸化炭素および水素の転化率が共に低い。また、大量の水素を用い二酸化炭素を還元しようとすると未反応の水素が増加し、また逆に二酸化炭素の比率を高めると未反応の二酸化炭素が増加するために経済的でなくなる。さらに低温ではメタンの副生が起り、一酸化炭素を選択的に得ることができない。そこで本反応を効率的に行なうためには高温が必要であるが、高温では触媒のシントリングにより活性の低下が起る。そこで高温においても選択性がよく、高活性を維持する触媒が求められる。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために銳意検討した結果、二酸化炭素と水素を触媒に接触させ一酸化炭素を製造するにあたり、耐熱性のある不活性担体に酸化鉄を担持させた触媒を用いることにより、高温反応下においても選択的に、収率よくしかも活性の低下なしに一酸化炭素を製造できることを見いだし本発明を完成するに至った。

*酸を製造する際の原料として、あるいは、ヒドロホルミル化により各種有機化合物を製造する際の原料として、非常に重要な化合物である。従って、二酸化炭素を原料としてこれを有用な一酸化炭素に変換できれば、環境問題にもまた工業的にも非常に有意義である。

【0003】 近年、二酸化炭素の化学的変換法が多方面(電気的還元法、光合成法、接触還元法等)で検討されている。その中で、水素を還元剤として、接触還元法により二酸化炭素を一酸化炭素に変換する報告例は極めて少なく、担持金属銅を触媒とする方法(フランス特許FR2,593,164号)、担持硫化モリブデンを触媒とする方法(CO₂固定シンポジウム予稿集(1990))があるにすぎない。その他、アンモニア合成等において下記(1)式の逆反応を進行させる触媒として工業的に使用されているものが考えられる。(1)式は可逆反応であるため、(1)式の逆反応を進行させる触媒も、二酸化炭素を水素で還元し一酸化炭素を製造する反応を進行させることのできる触媒として利用することができる。

【0004】

(1)

【0007】 即ち、本発明は、二酸化炭素と水素を触媒に接触させ一酸化炭素を製造する方法において、触媒が不活性担体に担持された酸化鉄であることを特徴とする一酸化炭素の製造方法に関する。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0008】 本発明においては、触媒として不活性担体に担持させた酸化鉄を用いる。この担持酸化鉄触媒の調整方法に特に制限はなく、硝酸塩、塩化物等の鉄の無機塩の溶液にアルミナ、シリカ、シリカアルミナ、マグネシア、カルシア、ジルコニア、チタニア又はそれらの混合物である不活性担体を浸し、焼成により得ることができる。担体の調製法にも制限はなく、市販の担体を用いてもよいし、沈澱法、アルコキシド法等の公知の方法で調製することもできる。

【0009】 担持酸化鉄触媒の調製法として、例えば沈澱法により、硝酸アルミニウムの水溶液にアンモニア水あるいは炭酸ナトリウムなどを加え沈澱を得、これを水洗後、乾燥して焼成することによりアルミナ担体を得る。このアルミナ担体を硝酸鉄水溶液に浸し、乾燥後、空気気流中で焼成することにより担持酸化鉄触媒と/orすることができる。なお、上記の調整方法において行われる焼成温度としては、300°C以上が好ましい。300°C未満では原料として用いる鉄塩が分解しないため、十分な二酸化炭素の転化率が得られないことがある。

【0010】 本発明の方法において使用する触媒に含まれる酸化鉄の量は、Fe₂O₃に換算して、3~80重量%でよい。より好ましくは5~70重量%である。酸化鉄の量が3重量%未満では、十分な反応活性を得られないことがある。また、80重量%以上では、担体の細

孔をすべて酸化鉄が満たしてしまうために表面積が低下し、十分な活性が得られないことがある。

【0011】本発明の方法においては、二酸化炭素の還元剤として水素を用いるが、この水素の量は二酸化炭素に対する水素のモル比として規定することができる。具体的には、水素/二酸化炭素の比は0.05~2.5で実施することができるが、0.1~2.0が特に好ましい。水素/二酸化炭素の比が0.05未満では、リサイクルする二酸化炭素の量が多くなり、一方、水素/二酸化炭素の比が2.5を越えると十分な一酸化炭素生成速度が得られなくなり不経済となることがある。

【0012】なお、反応系内に供給するガスとして水素及び二酸化炭素のほか、希釈ガスとして窒素またはその他不活性ガスを添加してもよい。

【0013】本発明の方法は、反応温度300°C~1000°Cの範囲で実施することができるが、転化率の点から、より好ましくは500°C~900°Cである。反応温度が300°C未満では二酸化炭素の十分な転化率が得られず、また、1000°Cを越える場合には触媒のシンタリングにより活性の低下を起こしたりすることがある。

【0014】反応圧力については特に制限はなく、常圧から20気圧、好ましくは常圧から10気圧で反応を行うのがよい。

【0015】触媒に対するガス供給速度は単位触媒体積当たりのガスの供給速度(SV)

SV = (供給ガスの全容積(標準状態におけるml/時間(hr)) / (触媒の容積(ml))
で規定することができる。本発明の方法においてはSVは500~100000/hrでよい。SVが500/hr未満では一酸化炭素の生成速度が小さく、またSVが100000/hrを越えると原料の転化率が低下し経済的でなくなることがある。

【0016】反応方法は触媒とガスが効率的に接触できれば特に制限はなく、たとえば、固定床、流動床、移動床で反応を行わせることができる。触媒は成型して用いてもあるいは粉末のまま用いても差し支えなく、反応方法によって所望の大きさに成型して用いればよい。

【0017】

【実施例】以下に本発明を実施例を用いて説明するが、本発明がこれらの実施例によって制限されるものではないことはいうまでもない。

【0018】実施例1

硝酸鉄九水和物を水10ccに溶かした後、3mm径の球状アルミナ(住友化学製、KHA-24)10gを加え、3時間浸漬した。その後、110°Cで20時間乾燥したのち、700°Cで2時間空気焼成し、酸化鉄/アルミナ触媒を得た。上記操作を2回反復して、30重量%酸化鉄/アルミナ担持触媒を調製した。この触媒1.5gを内径14mmのSUS反応管に充填し、温度を700°Cに保ち、ここにモル比3:1:1の窒素、二酸化炭

素、水素の混合ガス400cc/minを供給した。尚、反応ガスの分析はガスクロマトグラフィーにより行った。SVおよび反応結果を表1に示す。

【0019】実施例2

硝酸鉄九水和物を水10ccに溶かした後、3mm径の球状アルミナ(住友化学製、KHA-24)10gを加え、3時間浸漬した。その後、110°Cで20時間乾燥したのち、700°Cで2時間空気焼成し、8重量%酸化鉄/アルミナ担持触媒を調製した。

【0020】この触媒1.5gを用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。SVおよび結果を表1に示す。

【0021】実施例3~5

実施例2のアルミナの代わりにジルコニア、シリカ、チタニアを用いた以外は全く同様にして、それぞれ8重量%酸化鉄担持触媒を調製した。

【0022】これらの触媒1.5gを用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。SVおよび結果を表1に示す。

【0023】比較例1

塩化ロジウム三水和物を水10ccに溶かした後、3mm径の球状アルミナ(住友化学製、KHA-24)10gを加え、3時間浸漬した。その後、110°Cで20時間乾燥したのち、10%水素(残り窒素)気流下、500°Cで1時間還元し、0.5重量%Rh/アルミナ担持触媒を調製した。

【0024】この触媒1.5gを用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。SVおよび結果を表1に示す。

【0025】比較例2~6

塩化ロジウム三水和物、塩化ルテニウム三水和物、テトラアンミンパラジウムジクロライド水和物、テトラアソミン白金ジクロライド水和物、塩化イリジウムを原料に、比較例1と同様にして、それぞれ0.5重量%の貴金属をシリカに担持した触媒を調製した。

【0026】これらの触媒をそれぞれ1.5g用い、反応温度を500°Cとした以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。SVおよび結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

表 1

5

	転化率 CO ₂ (%)	選択率 (%)		S V hr ⁻¹
		CO	CH ₄	
実施例 1	40.2	100.0	0.0	10000
実施例 2	35.1	100.0	0.0	10000
実施例 3	42.3	100.0	0.0	13000
実施例 4	18.4	100.0	0.0	6000
実施例 5	13.3	100.0	0.0	15000
比較例 1	38.6	99.8	0.2	9600
比較例 2	29.1	61.1	38.9	5700
比較例 3	25.3	57.3	42.7	5700
比較例 4	10.4	85.8	14.2	5700
比較例 5	12.7	100.0	0.0	5700
比較例 6	30.1	91.1	8.9	5700

【0028】実施例6

実施例1で用いた触媒と同じロットの触媒を用い、触媒活性と時間の関係を明らかにするために、実施例1と同条件下、100時間連続して反応を行った。S Vおよびその結果を表2に示す。

10

* 【0029】比較例7

硝酸銅三水和物を水10ccに溶かした後、3mm径の球状アルミナ（住友化学製、KHA-24）10gを加え、3時間浸漬した。その後、110℃で20時間乾燥した後、10%水素（残り窒素）気流下、500℃で1時間還元し、10重量%銅/アルミナ担体触媒を調製した。

【0030】この触媒1.5gを用いた以外は、実施例6と全く同様にして反応を行った。S Vおよび結果を表2に示す。

【0031】比較例8

硝酸鉄九水和物の水溶液に20%炭酸ナトリウム水溶液をpH7~8に保ちながら滴下し沈澱を得た。この沈澱を水洗、ろ過し、110℃で20時間乾燥後3mmφのペレットに成型した。これを700℃で2時間空気焼成して、酸化鉄触媒を調製した。

【0032】この触媒1.5gを用いた以外は、実施例6と全く同様にして反応を行った。S Vおよび結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

表 2

	CO ₂ 転化率 (%)	CO収率 (%)		S V hr ⁻¹
		1 hr	100 hr	
実施例 6	40.2	40.2	40.2	10000
比較例 7	38.9	31.5	38.9	10000
比較例 8	26.3	18.0	26.3	27000

【0034】

【発明の効果】二酸化炭素と水素の混合ガスを接触させ

ることにより、選択的に、しかも収率よく一酸化炭素を製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市別名6丁目8-20

(72) 発明者 中村 宗太郎

三重県鈴鹿市長太旭町6丁目19-18